

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-3714

(P2000-3714A)

(43)公開日 平成12年1月7日(2000.1.7)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 M	8/02	H 0 1 M	8/02 E 5 H 0 1 8
	4/86		4/86 M 5 H 0 2 6
	4/88		4/88 Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平10-168174

(22)出願日 平成10年6月16日(1998. 6. 16)

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 行天 久朗

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 安本 栄一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74)代理人 100072431

弁理士 石井 和郎

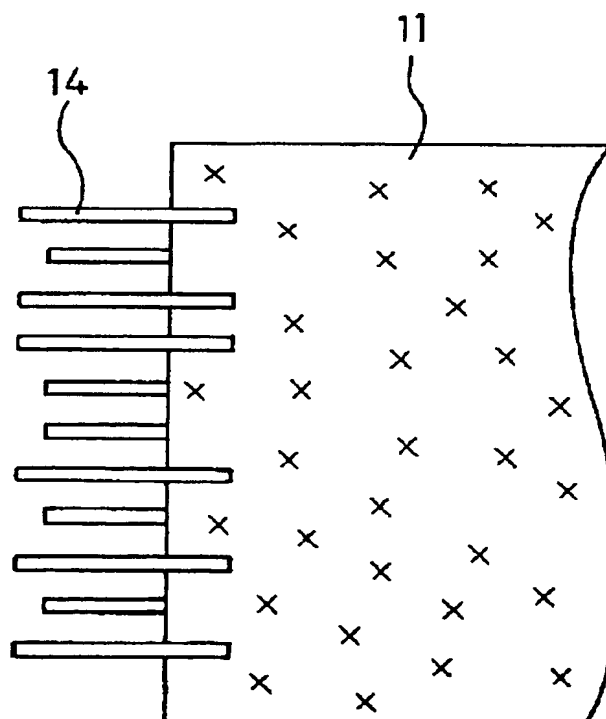
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体高分子型燃料電池およびその製造法

## (57)【要約】

【課題】 固体高分子型の燃料電池の触媒反応層を改良して、白金触媒が電極反応に有効に寄与するようにし、白金触媒の利用効率を向上することを目的とする。

【解決手段】 白金触媒を担持したカーボンの粒子や針状繊維をキャリアガスを用いて電解質膜に衝突させたり、静電帯電させ、電気的に加速して電解質膜に突き立てるなどの手法によって、カーボン粒子14の一部を高分子電解質膜11の中に侵入させる。



**【特許請求の範囲】**

**【請求項1】** 固体高分子電解質膜を挟む一対の電極の複数個が導電性セパレータを介して積層された積層体、および前記電極の一方に燃料ガスを他方に酸化剤ガスをそれぞれ供給・排出するガス供給・排出手段を具備し、電極反応触媒を担持したカーボン粒子の一部分が前記固体高分子電解質膜の内部に侵入していることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

**【請求項2】** 触媒を担持したカーボン粒子が針状繊維である請求項1記載の固体高分子型燃料電池。

**【請求項3】** 触媒を担持したカーボン粒子をキャリアガスに混入して固体高分子電解質膜に衝突させることにより、前記カーボン粒子の一部分を前記固体高分子電解質膜の内部に侵入させる工程を有することを特徴とする固体高分子型燃料電池の製造法。

**【請求項4】** 触媒を担持したカーボン粒子を、静電気を帯電するとともに電場により加速して固体高分子電解質膜に衝突させることにより、前記カーボン粒子の一部分を前記固体高分子電解質膜の内部に侵入させる工程を有することを特徴とする固体高分子型燃料電池の製造法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【発明の属する技術分野】** 本発明は、ポータブル電源、電気自動車用電源、家庭内コージェネシステム等に使用される固体高分子電解質を用いた燃料電池、およびその製造法、特に電極電解質膜接合体の製造法に関する。

**【0002】**

**【従来の技術】** 固体高分子電解質を用いた燃料電池は、水素を含有する燃料ガスと、空気など酸素を含有する燃料ガスとを、電気化学的に反応させることにより、電力と熱とを同時に発生させる電気化学装置である。その構造は、まず、水素イオンを選択的に輸送する高分子電解質膜の両面に、白金系の金属触媒を担持したカーボン粉末を主成分とする触媒反応層を形成する。次に、この触媒反応層の外面に、燃料ガスの通気性と、電子伝導性を併せ持つ拡散層を形成し、この拡散層と触媒反応層とを合わせて電極とする。こうして電極と高分子電解質膜とをあらかじめ一体に組み立てる。これを、電極電解質膜接合体（以下MEAで表す。）と呼ぶ。実用的には、供給する燃料ガスや酸化剤ガスが外にリークしたり、二種類のガスが互いに混合したりしないように、電極の周囲には、高分子電解質膜を挟んでガスシール材やガスケットを配置し、導電性のセパレータ板を介して多数のMEAを積層したいわゆる積層電池として構成する。

**【0003】** 金属触媒を担持したカーボン粉末は、数百オングストロームから数ミクロンの粒状であり、高分子電解質膜の溶液と混練された状態で、印刷などの塗工法によって、電極と固体電解質膜との間に、厚さ30～100ミクロンの触媒反応層を形成する。この触媒反応層

において、燃料ガスや酸化剤ガスの電気化学反応が進行する。例えば、水素が反応するアノードでは、セパレータ板に刻まれた燃料ガス流路を通じて水素ガスが電極表面に供給される。電極は通常、カーボンペーパーやカーボンクロスなどの通気性を有する導電性材料でできており、水素ガスはこの電極を透過して触媒反応層に到達することができる。触媒を担持したカーボン粉末の表面には、高分子電解質の溶液が乾燥・固化して形成された高分子電解質が付着している。そして、水素ガスを含む気相、触媒を担持したカーボンの固相、および高分子電解質相が近接する、いわゆる三相帯において、水素ガスは酸化され水素イオンとなって高分子電解質中に放出される。水素ガスの酸化によって生成した電子は、電子伝導性のカーボン粉末を経て外部の電気回路に移動する。この電気化学反応は、水素ガスが高分子電解質中へ溶解することによって、より広い領域において進行する。触媒反応層の厚みは、その作製法によっても異なるが、良好な電池性能を得るためには、30～100ミクロンの厚みで設計されている。

**【0004】**

**【発明が解決しようとする課題】** しかしながら、触媒反応層のうち実際の電極反応に寄与する領域は、高分子電解質膜に接した厚さ20ミクロンの部分と考えられている。生成した水素イオンが高分子電解質膜に到達するのが困難となるからである。また、触媒を担持したカーボンが、他のカーボン粉や導電性の電極と電気的に接触していない状態では、水素イオンは容易に移動できても、電子の外部回路への移動が障害となる。その結果、塗布によって構成された触媒反応層は、その多くの部分が電極反応に寄与しない状態となり、性能が低下するか、またはより多くの白金が必要となっていた。本発明は、触媒反応層を改良して、白金触媒が電極反応に有効に寄与するようにし、白金触媒の利用効率を向上することを目的とする。

**【0005】**

**【課題を解決するための手段】** 以上の課題を解決するため本発明の固体高分子型燃料電池は、固体高分子電解質膜を挟む一対の電極の複数個が導電性セパレータを介して積層された積層体、および前記電極の一方に燃料ガスを他方に酸化剤ガスをそれぞれ供給・排出するガス供給・排出手段を具備し、電極反応触媒を担持したカーボン粒子の一部分が前記固体高分子電解質膜の内部に侵入していることを特徴とする。ここに用いる触媒を担持したカーボン粒子は、針状繊維であることが有効である。

**【0006】** 本発明は、触媒を担持したカーボン粒子をキャリアガスに混入して固体高分子電解質膜に衝突させることにより、前記カーボン粒子の一部分を前記固体高分子電解質膜の内部に侵入させる工程を有する固体高分子型燃料電池の製造法を提供する。また、本発明は、触媒を担持したカーボン粒子を、静電気を帯電するととも

に電場により加速して固体高分子電解質膜に衝突させることにより、前記カーボン粒子の一部分を前記固体高分子電解質膜の内部に侵入させる工程を有する固体高分子型燃料電池の製造法を提供する。

#### 【0007】

【発明の実施の形態】本発明は、上記のように、触媒を担持したカーボン粒子を固体高分子電解質膜の内部に侵入ないし挿入させた構成をとるから、電極反応で生成した水素イオンは容易に高分子電解質膜中に移動することができる。また、同時にカーボン粒子の一方の端にカーボンペーパーなどの電極を圧接することによって、電子の移動を容易にすることができる。

#### 【0008】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照しながら説明する。

《実施例1》グラッシーカーボン粉末や造粒したアセチレンブラック粉末に、平均粒径約30オングストロームの白金粒子を25重量%担持させた。これを触媒担持カーボン粒子とする。グラッシーカーボン粒子や造粒したアセチレンブラック粉末の平均粒径は2~10ミクロンであった。ポリテトラフルオロエチレンを主鎖とし、スルホン基を末端に有する側鎖からなる厚み50ミクロンの固体高分子電解質膜11に、前記触媒担持カーボン粉をふりかけ、10cm径のローラープレスにより、2000kgf/10cmの圧力でゆづくりと加圧し、カーボン粒子が固体高分子膜中に埋没・侵入するようにした。このとき、温度や加湿条件をいろいろ変えて加圧した結果、湿度が高いほど、また温度が高いほど、カーボン粒子の膜への侵入度合いが高かった。膜に侵入させた触媒担持カーボン粉の量は、いずれのカーボン粉でも白金量に換算して片方の触媒反応層当たり約0.01~0.5mg/cm<sup>2</sup>とした。次に、両面からパン系のカーボン繊維よりなるカソード12とアノード13で挟み込み、110℃において10kgf/cm<sup>2</sup>の圧力で5分間ホットプレスして、固体高分子電解質膜11とアノード12およびカソード13を一体に接合した。この電極電解質膜接合体を図1に示す。

【0009】フッ素樹脂製のシール材とカーボン製のセパレータ板を用いて大きさ5cm×5cmの電極を10セル積層して積層電池を組み立てた。アノードに純水素、カソードに空気をそれぞれ供給する放電試験をしたところ、カーボン粉末にアセチレンブラックの造粒品を用いた例では、白金使用量が0.3mg/cm<sup>2</sup>と少なかつたにもかかわらず、燃料利用率70%、空気利用率30%において、0.6V-0.5A/cm<sup>2</sup>の出力が得られた。これは、白金使用量0.5mg/cm<sup>2</sup>の従来の電池とほぼ同等の性能である。カーボン粉末にグラッシーカーボン粉末を用いたものは、アセチレンブラックを用いたものより性能が低かった。また、白金使用量が0.2mg/cm<sup>2</sup>より少ないと性能が急激に

低下した。

【0010】《実施例2》次に、カーボン粒子をより効率的に高分子電解質膜中に挿入するため種々の方法を検討した。触媒を担持したカーボン粉末を、キャリアガスとして窒素を用い、高速で高分子電解質膜に衝突させた。窒素ガスのガス流速は1~200m/秒で変化させ、電解質膜の急激な乾燥を防ぐため、窒素ガスは加湿した。カーボン粉末の平均粒径は0.1~20ミクロンとした。また、この実施例では、実施例1で行ったようなローラープレスによる粒子の押し込みは用いなくても、固体高分子電解質膜中にカーボン粒子を侵入させることができた。実施例1と同様な放電試験を行った結果、全般的に実施例1より良好な性能が得られた。グラッシーカーボンの粒径1ミクロン以下の極微細粉を用いたもので、白金使用量が0.2mg/cm<sup>2</sup>と少なかつたにもかかわらず、0.62V-0.5A/cm<sup>2</sup>（燃料利用率70%、空気利用率30%）と高い性能が得られた。アセチレンブラックを用いた場合も実施例1に比べてより高い性能が確認された。

【0011】《実施例3》本実施例では、実施例2の球状のカーボン粉末の代わりに、針状カーボンを用いた。針状カーボンとしては、パン系のカーボン繊維の中からできるだけ比表面積の大きいもの（10m<sup>2</sup>/g以上）に白金を担持させた（0.01~0.3mg/cm<sup>2</sup>）を用いた。針状カーボンの平均長は15ミクロンであった。放電試験の結果、白金使用量が0.1mg/cm<sup>2</sup>のとき、0.64V-0.5A/cm<sup>2</sup>（燃料利用率70%、空気利用率30%）と非常に高い性能が得られた。高分子電解質膜の断面の顕微鏡写真によると、図2にその模式図を示すように、電極反応部となる多数の針状カーボン14が固体高分子電解質膜11中に侵入していることが観察された。図2の針状カーボン14の露出部はアノードまたはカソード中に埋まっている。カーボン繊維のような針状粒子は、高分子電解質膜のより深い部位、例えば10ミクロン程度の深さまで到達し、かつ表面に繊維が露出しているので、電極との電気的接合性も良好となる。

【0012】《実施例4》さらに、カーボン粒子をより効率的に高分子電解質膜中に侵入させるため種々の方法として、電気的加速法を検討した。触媒白金を担持した種々のカーボン粉末をノズルから吹き出すと同時にコロナ放電により静電気を帯電させた。そして、カーボンを噴射する噴射器と、固体高分子電解質膜を固定した金属製の固定器との間に、加速用の電圧を印加した。加速用の電圧はDC100V~5000Vまで検討した。カーボン粉末の打ち込み量は時間で制御した。あまり長時間、高い加速電圧で打ち込むと、高分子電解質膜の湾曲が大きくなったり、破損したりした。アセチレンブラック、グラッシーカーボン、針状カーボンに触媒を担持し、種々の条件で実験を行ったところ、針状カーボンを

DC1000Vの加速電圧で1分間打ち込んだものの性能が著しく高く、白金使用量が $0.07\text{mg}/\text{cm}^2$ のとき、 $0.66\text{V}-0.5\text{A}/\text{cm}^2$ （燃料利用率70%、空気利用率30%）を記録した。減圧した真空チャンバー内でカーボン粉末の打ち込み行ったり、カーボン粒子にあらかじめ固体高分子電解質を少し塗布しておいた方が効果的であることが確認された。

【0013】一連の実験で、カーボン粒子をローラプレスなどを用いて押し込むより、キャリアガス、あるいはさらに電氣的に加速して打ち込む方法によるものの方が性能が高いのは、より高速で打ち込むときカーボン表面と高分子電解質との接合性が良くなるためと推察される。また、集電体となる電極には、本実施例で用いたカーボンペーパーの他にも、カーボクロス、あるいは樹脂中にカーボン粉を混入した導電性シートなどを用いることもできる。また、打ち込んだカーボン粒子やカーボン針との電氣的接合性を改善するために、カーボンペーパーの高分子電解質膜と接合する面に、あらかじめ導

電性のカーボンペーストを塗工する方式も良い結果が得られた。

【0014】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、同じ白金量でもより高い電池性能が得られ、また同等の電池性能を得ようとしたときには使用する白金量を大幅に低減することができる。

【図面の簡単な説明】

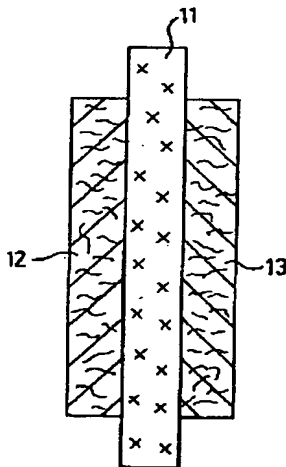
【図1】本発明の実施例における電極電解質膜接合体を示す縦断面略図である。

【図2】その電解質膜の表面部を模式的に示す断面図である。

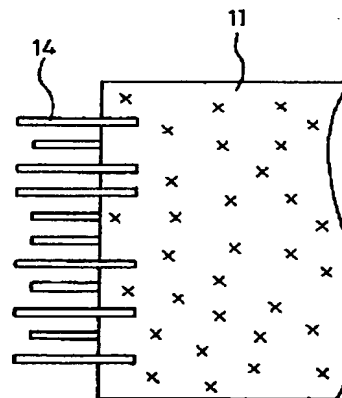
【符号の説明】

- 11 固体高分子電解質膜
- 12 カソード
- 13 アノード
- 14 針状カーボン

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 羽藤 一仁  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内  
(72)発明者 内田 誠  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 菅原 靖  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内  
(72)発明者 神原 輝壽  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

Fターム(参考) 5H018 AA06 AS02 AS03 BB00 BB03  
BB08 EE05 EE17  
5H026 AA06 BB00 BB02 BB04 CX02  
CX05 EE05 EE18